

4CT

88535

Mod. C.E. - 1-4 7

EPO4/10169



REC'D 23 NOV 2004

WIPO

PCT

# Ministero delle Attività Produttive

*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*

*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*

*Ufficio G2*

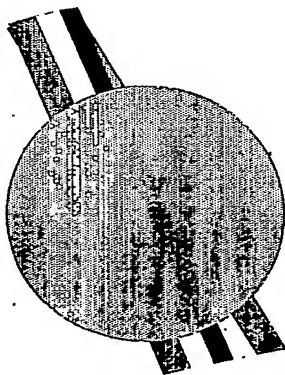
**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:  
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2003 A 001739 depositata il 11.09.2003.**



Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

08 OTT. 2004

ROMA li.....



**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

IL FUNZIONARIO

..... *Giampietro Carlotta*  
*Giampietro Carlotta*

BEST AVAILABLE COPY

## AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A



## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione ENI S.p.A.  
 Residenza ROMA - P.le E. Mattei, 1 codice 009058110006  
 2) Denominazione ENITECNOLOGIE S.p.A. SR  
 Residenza SAN DONATO MIL. SE - Via F. Maritano, 26 codice 07562850151

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome BORDONARO SALVATORE e ALTRI cod. fiscale 07562850151  
 denominazione studio di appartenenza ENITECNOLOGIE - BREVETTI E LICENZE  
 via F. MARITANO n. 26 città S. DONATO MILANESE cap 20097 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) C01B gruppo/sottogruppo \_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_

**"PROCEDIMENTO DI OSSIDAZIONE PARZIALE CATALITICA PER PRODURRE GAS DI SINTESI"**

## ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

## E. INVENTORI DESIGNATI

SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

1) BASTINI Luca 3) LUPI Giancarlo  
 2) BARTOLINI Andrea 4) CLERICI Gabriele Carlo Ettore

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R
1) <u>NESSUNA</u>				
2) _____				

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data \_\_\_\_\_ N° Protocollo \_\_\_\_\_

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione \_\_\_\_\_

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI



## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.  
 Doc. 1) 1 PROV n. pag. 18  
 Doc. 2) 1 PROV n. tav. 02  
 Doc. 3) 2 RIS  
 Doc. 4) 1 RIS  
 Doc. 5) 10 RIS  
 Doc. 6) 10 RIS  
 Doc. 7) 10

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) \_\_\_\_\_  
 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) \_\_\_\_\_  
 disegno di priorità, se presente, con riferimento procura generale \_\_\_\_\_  
 designazione inventore \_\_\_\_\_  
 documenti di priorità con traduzione in italiano \_\_\_\_\_  
 autorizzazione o atto di cessione \_\_\_\_\_  
 nominativo completo del richiedente \_\_\_\_\_

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data \_\_\_\_\_ N° Protocollo \_\_\_\_\_

confronta singola priorità

8) attestati di versamento, totale Euro 188/51.-COMPILATO IL 10/09/2003

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

IL MANDATARIO

obbligatorio

CONTINUA SI/NO NOIng. Salvatore BORDONARODEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO NOCAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANOLANO

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2003A 001739

Reg. A.

codice 15L'anno DUEMILATREIl giorno 10 del mese di SETTEMBREIl richiedente(i) sopra indicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda di brevetto di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

Alviseo Basso

L'UFFICIALE ROGANTE  
M. CORTONESI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

1412003/1001739

REG. A

DATA DI DEPOSITO

14/09/2003

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

## D. TITOLO

"PROCEDIMENTO DI OSSIDAZIONE PARZIALE CATALITICA PER PRODURRE GAS DI SINTESI"

## L. RIASSUNTO

Procedimento di ossidazione parziale di combustibili liquidi, scelti fra composti idrocarburici e/o ossigenati, insieme a combustibili gassosi, scelti fra composti idrocarburici, gas naturale e GPL, mediante adatto sistema catalitico comprendente i seguenti stadi:

- premiscelare ed eventualmente riscaldare a temperature comprese fra 25 e 400°C i reagenti costituiti da detti combustibili liquidi, da detti combustibili gassosi e da ossigeno o aria o aria arricchita in ossigeno, eventualmente in presenza di vapore e/o CO<sub>2</sub>;
- far reagire la miscela dei reagenti nella zona catalitica, a temperature di ingresso comprese fra 50 e 500°C e a velocità spaziali comprese fra 1000 e 1.000.000 NI reagenti/L cat x h, raggiungendo temperature comprese fra 450 e 1350°C.

## M. DISEGNO



18

# "PROCEDIMENTO DI OSSIDAZIONE PARZIALE CATALITICA PER PRODURRE GAS DI SINTESI"

ENI S.p.A., P.le Enrico Mattei 1, Roma

ENITECNOLOGIE S.p.A.-Via Maritano 26-20097-S.Donato Milanese

## Descrizione

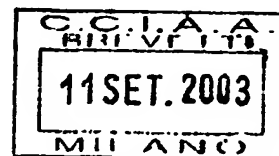
La presente invenzione riguarda un procedimento di ossidazione parziale catalitica per produrre gas di sintesi (miscele contenenti  $H_2$  e  $CO$ ) via Ossidazione Parziale Catalitica (OPC) a partire da combustibili liquidi e gassosi e da una corrente ossidante, contenente ossigeno (ad esempio, ossigeno puro, aria o aria arricchita).

Le principali tecnologie di produzione del gas di sintesi (costituito prevalentemente da una miscela di  $H_2$  e  $CO$  con minori quantitativi di  $H_2O$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ ) possono essere classificate come tecnologie di:

- a) ossidazione parziale (OP) non catalitica di idrocarburi pesanti (Falsetti, J.S., Hydrocarbon Technology International, 1993, p. 57)
- b) steam e  $CO_2$  reforming (SR) (Rostrup-Nielsen, J.R. "Catalytic Steam Reforming", in Catalysis Science and Technology, J.R. Anderson, M. Boudart Eds. Vol. 5, Springer, Berlin 1988, p. 1)
- c) autothermal reforming (ATR) (T.S. Christensen I.I. Primdahl, Hydrocarbon Processing, March, 1994, p. 39).

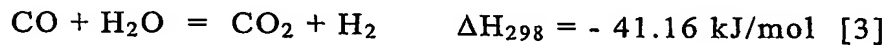
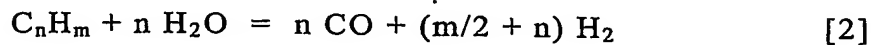
Lo steam reforming (SR) viene impiegato per convertire in gas di sintesi il gas naturale (GN) e le nafte principalmente secondo le reazioni [1-2]. Il reagente idrocarburico prima di essere inviato allo SR viene preriscaldato e desolfurato; poi vi si aggiunge vapore e la miscela viene ulteriormente preriscaldata. Il reforming ha luogo in un forno in cui sono posizionati dei tubi riempiti di

200 34001739



H

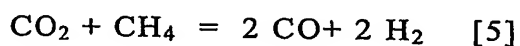
catalizzatore attraverso i quali fluisce la miscela di reazione. Il gas di sintesi in uscita dai tubi viene rapidamente raffreddato e può essere inviato a processi di water-gas shift [3] e di separazione/purificazione.



Gli impieghi principali dello SR sono :

- nella produzione di  $\text{H}_2$  per usi di raffinaria;
- nella sintesi dell'ammoniaca;
- nella sintesi del metanolo.

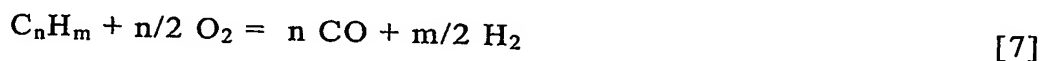
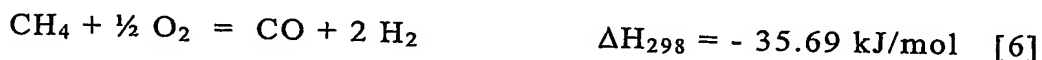
L'autothermal reforming (ATR) combina reazioni di combustione substechiometrica del GN [4] che avvengono in una camera di combustione, con reazioni di SR e di  $\text{CO}_2$  reforming [5] che avvengono in un letto catalitico posto successivamente alla camera di combustione.



L'ATR viene utilizzato per produrre gas di sintesi da GN per i processi di sintesi del metanolo, di Fischer-Tropsch e di carbonilazione. La tecnologia ATR richiede l'impiego di ossigeno puro o di aria fortemente arricchita per evitare che la diminuzione della pressione parziale di ossigeno nella camera di combustione determini la formazione di residui carboniosi. Inoltre, poichè la formazione di residui carboniosi è tanto più facile quanto meno è leggera la carica idrocarburica, l'ATR può trattare direttamente solo il GN con nette limitazioni sulle condizioni vapore/carbonio e ossigeno/carbonio in alimentazione. Se il contenuto di  $\text{C}_2^+$  nel NG è rilevante è necessario un

passaggio di pre-reforming per eliminarli.

Le tecnologie di OP invece sono in grado di convertire in gas di sintesi un ampio spettro di cariche idrocarburiche dal GN ai gasoli, ai residui pesanti sino al carbone. Il processo può essere rappresentato con le reazioni [6-7]



Quando l'utilizzo della ossidazione parziale viene esteso alla ossidazione dei residui pesanti e del carbone si parla di processi di gasificazione che possono essere rappresentati con le equazioni [8,9]

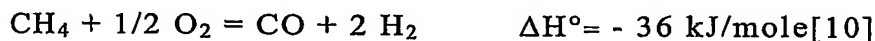


La tecnologia di OP ha però consumi energetici superiori a quella delle tecnologie catalitiche di SR e di STR ed inoltre richiede l'utilizzo di apparecchiature complesse e costose. L'assenza di catalizzatore nell'area sottostante alla camera di combustione determina infatti temperature di uscita dai reattori molto alte (attorno ai 1400°C) dalle quali è difficile recuperare il calore in modo efficiente. Le applicazioni più vantaggiose della OP sono quindi quelle che trasformano cariche idrocarburiche costituite da residui idrocarburici pesanti di lavorazione del petrolio che non possono essere trasformate in gas di sintesi dalle tecnologie catalitiche di SR e di STR. La tecnologia di OP può utilizzare aria, aria arricchita o ossigeno come ossidante ma è preferibile l'utilizzo di ossigeno puro per limitare la formazione di residui carboniosi che sebbene tollerati si formano in percentuale tanto più rilevante quanto più è alto il contenuto di N<sub>2</sub> nella miscela dei reagenti e quanto più bassi sono i rapporti vapore/ carbonio e H/C nella carica idrocarburica. I residui carboniosi

comunque vengono eliminati con operazioni di lavaggio del gas di sintesi. A causa delle alte temperature nella camera di combustione la presenza di  $N_2$  determina poi la formazione di  $NO_x$ .

Una tecnologia non ancora diffusa, ma che è diffusamente oggetto di progetti di R&S, è l'ossidazione parziale catalitica (OPC) a basso tempo di contatto. Essa consente di produrre gas di sintesi da aria e da un gran numero di reagenti idrocarburici senza determinare la formazione di sottoprodotti indesiderati quali i residui carboniosi o gli  $NO_x$ .

La OPC a basso tempo di contatto si basa sulla reazione



debolmente esotermica. La reazione è stata studiata per convertire il GN in gas di sintesi anche impiegando bassi rapporti vapore/carbonio, ossigeno/carbonio e utilizzando aria, aria arricchita o ossigeno come ossidante. Questo processo consente di evitare la gran parte delle reazioni che portano alla formazione di residui carboniosi. Poichè poi le reazioni si producono a temperature inferiori a  $1400^\circ C$  non si formano  $NO_x$  nemmeno se si impiega aria come ossidante.

Il processo di produzione del gas di sintesi a basso tempo di contatto è descritto in alcuni documenti di letteratura scientifica o brevettuale: (a) M. Bizzi, L. Basini, G. Saracco, V. Specchia, Ind. Eng. Chem. Res. (2003), 42, 62-71 "Modelling a transport phenomena limited reactivity in short contact time catalytic partial oxidation"; (b) L. Basini, K. Aasberg-Petersen, A. Guarinoni, M. Oestberg, Catalysis Today (2001) 64, 9-20 "Catalytic Partial Oxidation of Natural Gas at Elevated Pressure and Low Residence Time"; (c) H. Hickman, L.D. Schmidt J.Catal. 138(1992)267; (d) D. Hichman, L.D. Schmidt Science, 259 (1993) 343; (e) L. Basini, G. Donati WO 97/37929; (f) Sanfilippo,



B

Domenico; Basini, Luca; Marchionna, Mario; EP-640559; (g) D. Schaddenhorst, R.J. Shoonebeek; WO 00/00426, (h) K.L. Hohn, L.D. Schmidt, S. Reyes, J.S. Freeley, WO 01/32556; (i) A.M. Gaffney, R. Songer, R. Ostwald, D. Corbin, WO 01/36323.

Noi abbiamo trovato un procedimento di OPC a basso tempo di contatto per la produzione di gas di sintesi da miscele di combustibili sia gassosi (composti idrocarburici, gas naturale e/o GPL) sia liquidi (composti idrocarburici e/o ossigenati) sia eventualmente da residui pesanti di distillazione petrolifera anche contenenti composti solforati.

In particolare riguardo ai combustibili liquidi i composti idrocarburici preferiti sono le benzine, le nafte, i gasoli e i distillati medi, i composti ossigenati preferiti sono gli alcoli (ad es. metanolo) e gli eteri (ad esempio DME).

Il procedimento che descriviamo è inoltre in grado di trasformare anche frazioni idrocarburiche che non possono essere utilizzate dalle altre tecnologie catalitiche note (SR e ATR) e che possono essere convertite in gas di sintesi solo dalla tecnologia di OP ma con alti consumi energetici e alti costi di investimento.

Mediante il procedimento di OPC a basso tempo di contatto è stato possibile trasformare idrocarburi liquidi anche ad alto contenuto di aromatici e di zolfo in gas di sintesi evitando la formazione di residui carboniosi e di NOx utilizzando aria, aria arricchita o ossigeno come ossidanti. Le condizioni di processo in cui abbiamo effettuato queste trasformazioni consentono efficienze energetiche notevolmente superiori a quelle della OP non catalitica. Le caratteristiche dei reattori impiegati inoltre permettono di definire soluzioni tecnologiche con costi di investimento contenuti rispetto a quelli dei processi



di OP non catalitica.

Le caratteristiche del processo di OPC da noi evidenziate sono poi adatte ad essere impiegate per trattare diverse correnti di raffineria pure o miscelate tra di loro per produrre  $H_2$ . Questa possibilità è utile poichè nelle raffinerie esiste sia la necessità di aumentare la disponibilità di idrogeno per effettuare processi di idrotrattamento sia la necessità di valorizzare alcune correnti idrocarburiche quali i gas di raffineria, i gasoli di basso pregio ad alto contenuto di aromatici, quali i "Light Cycle Oils" (LCO) e gli "Heavy Cycle Oils" (HCO) e gli "oli combustibili". I gas di raffineria vengono tipicamente bruciati, mentre i gasoli LCO e HCO che hanno anche un alto contenuto di zolfo trovano per lo più impiego come combustibili o come fluidificanti degli oli combustibili.

L'unica tecnologia sinora in grado di utilizzare tutte queste cariche idrocarburiche è la OP. Tuttavia si ribadisce che la produzione di gas di sintesi da gasoli in generale e dagli LCO e HCO in particolare (che hanno quantitativi di aromatici anche superiori al 70% in peso e rapporti H/C anche inferiori ad 1) richiede l'utilizzo di ossigeno puro o di aria fortemente arricchita e di notevoli quantitativi di vapore per ridurre la formazione di residui carboniosi. Il vapore è anche necessario ad aumentare il contenuto di  $H_2$  nel gas di sintesi prodotto che altrimenti conterrebbe prevalentemente CO. Queste caratteristiche determinano alti costi di investimento e costi operativi che non rendono economica la produzione di idrogeno da queste correnti di raffineria.

Il processo di OPC a basso tempo di contatto consente invece di produrre gas di sintesi e idrogeno con costi economicamente sostenibili anche a partire da gasoli pesanti ad alto contenuto di aromatici e da oli combustibili.

Il processo di OPC può utilizzare sia ossigeno, sia aria arricchita sia aria e

anche in assenza di vapore riduce fortemente la formazione di di composti carboniosi nel gas di sintesi che viene prodotto a temperature sensibilmente inferiori a quelli del processo di OP consentendo di migliorare l'efficienza dei recuperi termici e di impiegare sistemi di scambio a più basso costo.

Il processo di OPC consente anche di utilizzare miscele di idrocarburi gassosi e liquidi anche contenenti composti solforati. I composti solforati vengono poi convertiti in  $H_2S$  e facilmente rimossi dal gas di sintesi prodotto consentendo di evitare ulteriori costose operazioni di idrodesolforazione dei reagenti.

Il procedimento, oggetto della presente invenzione, di ossidazione parziale di combustibili liquidi, scelti fra composti idrocarburici e/o ossigenati, insieme a combustibili gassosi, scelti fra composti idrocarburici, gas naturale e GPL, comprende i seguenti stadi:

- premiscelare ed eventualmente riscaldare a temperature comprese fra 25 e 400°C i reagenti costituiti da detti idrocarburi liquidi, da detti idrocarburi gassosi e da ossigeno o aria o aria arricchita in ossigeno, eventualmente vapore e/o  $CO_2$ ;
- far reagire la miscela dei reagenti nella zona catalitica, a temperature di ingresso comprese fra 50 e 500°C e a velocità spaziali comprese fra 1.000 e 1.000.000 Nl reagenti/L cat x h, raggiungendo temperature di uscita dal letto catalitico comprese fra 450 e 1350°C.

I combustibili liquidi possono essere nebulizzati e/o miscelati nella corrente di combustibili gassosi e nella corrente ossidante mediante dispositivi opportuni (sistemi a Venturi, sistemi a iniezione, etc.)

Inoltre possono essere utilizzati nella miscela anche correnti solide costituite da residui pesanti di distillazione petrolifera: tali residui pesanti prima di essere

miscelati alla miscela di reazione vengono preferibilmente fluidificati mediante trattamento termico oppure mediante diluizione con opportuni gasoli.

Il sistema catalitico è preferibilmente costituito da ossidi, da ossinitruri o da nitruri, da carburi o da ossicarburi contenenti uno o più elementi scelti fra Rh, Ru, Ir, Pt, Ni, Fe, Co e Mo.

Il contenuto di metalli negli ossidi, nei nitruri o negli ossinitruri è preferibilmente in quantità compresa fra 0,05 e 15 % in peso.

I nitruri possono essere costituiti da:

- $AlN$ ,  $Co_3N$ ,  $Cr_2N$ ,  $Fe_4N$ ,  $Mn_4N$ ,  $MoN$ ,  $TiN$ ,  $WN$ ,  $VN$
- nitruro di silicio  $Si_3N_4$  ( F.K Van Dijen, A. Kerber, U. Voigt, W. Pfeiffer, M. Schulze, in "Key Engineering Materials" Vols. 89-91, MJ. Hofmann P.F. Becher and G. Petzow Eds. TransTech. 1994, pp 19-28); H. Lange, G. Wotting H. Winter, Angew.Chem. 1991, 103, 1606)
- sistemi Si-N-B o sistemi Si-B-N-C quali  $Si_3B_3N_7$  e  $SiBN_3C$  (H.P. Baldus and M.Jansen, Angew.Chem. Int.Ed.Engl. 1997, 36, 328)
- sistemi costituiti da strati di nitruri di alluminio depositati su supporti ossidici mediante "atomic layer epitaxy" o "chemical vapor deposition" con procedimenti descritti nei seguenti riferimenti:(M.E. Bartram, T.A. Michalske, J.W. Rogers, T.M.Mayer Chem.Mater. 1991, 3, 353; M.E. Bartram, T.A. Michalske, J.W. Rogers, R.T. Paine. Chem. Mater., 1993, 5, 1424; C Soto, V. Boiadjev, W.T. Tysoe, Chem. Mater. 1996, 8, 2359).

Il rapporto fra moli di vapore/moli di atomi di carbonio idrocarburico (vapore/C) in ingresso alla zona catalitica è preferibilmente compreso fra 0 e 2; più preferibilmente fra 0,1 e 1,0 ed il rapporto fra moli di ossigeno molecolare/moli di atomi di carbonio idrocarburico ( $O_2/C$ ) è preferibilmente



compreso fra 0,1 e 0,8 più preferibilmente fra 0,25 e 0,75.

Inoltre i catalizzatori possono essere formati come "pellets", o come monoliti spugnosi o a nido d'ape.

Una tecnica per ottenere i catalizzatori consiste nell'immergere le particelle o i monoliti che costituiscono i supporti del catalizzatore in una soluzione organica di un composto organometallico quale ad esempio  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ir}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ ,  $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ ,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ .

L'interazione tra le molecole organometalliche sciolte nel solvente organico e i siti attivi dell'ossido, del nitrato o dell'ossinitrato, del carburo o dell'ossicarburo ne causa la decomposizione e l'ancoraggio della specie metallica sulla superficie del solido. Il solvente può quindi essere rimosso e il solido essiccato. Il materiale così ottenuto è già in grado di essere impiegato nelle reazioni di OPC senza ulteriori trattamenti termici di calcinazione.

Accanto a questo metodo abbiamo verificato che i catalizzatori possono anche essere prodotti con metodi che utilizzano soluzioni acquose di sali inorganici dei metalli nobili e/o di transizione, quali ad esempio nitrati, cloruri e ossalati. In questo caso la soluzione acquosa viene depositata sui supporti sino a raggiungere condizioni di incipiente bagnabilità. Il sistema così ottenuto viene poi seccato e calcinato alle condizioni di temperatura che decompongono il precursore inorganico.

Il procedimento sopra descritto utilizzando un sistema catalitico preferibilmente in forma di pellets, può dare ulteriori risultati migliori quando viene effettuato con una particolare apparecchiatura, cioè il reattore rivendicato dalla stessa richiedente nella domanda [MI96/A000690], che consente di

effettuare le reazioni di ossidazione parziale catalitica ad alte pressioni (10-50 atm) e velocità spaziali (50.000-5.000.000 NI/kg cat/h), mantenendo le velocità lineari dei gas reagenti a valori superiori a quelle di fiamma, particolarmente nella zona di ingresso del letto catalitico, evitando inoltre le perdite di carico dovute all'espansione della miscela gassosa di reazione.

Ulteriori dettagli di tale apparecchiatura sono descritti sia nella domanda [MI96/A000690] sopra citata sia nella domanda MI98A000440 della stessa richiedente.

Vengono ora forniti alcuni esempi che non devono essere considerati una limitazione alla presente invenzione.

#### Esempio 1

In un reattore schematizzato come nella Figura 1, vengono identificate una zona di ingresso di un idrocarburo liquido, costituita da un iniettore analogo a quello impiegato in un motore a combustione interna mediante il quale il liquido viene nebulizzato in una zona sottostante nella quale vengono alimentate anche correnti di Aria, di Gas Naturale e di vapore. La corrente così ottenuta attraversa uno schermo termico costituito da sfere di materiale ceramico che impediscono al calore radiante proveniente dalla zona catalitica di propagarsi nella miscela dei reagenti.

Il letto catalitico è costituito da sfere con un nucleo centrale di alfa-allumina su cui è stato generato uno strato esterno di ossidi misti di Alluminio e di Magnesio. Su questo strato esterno sono stati depositati dei sali metallici di Ni e di Ru mediante un procedimento di impregnazione ad incipiente bagnabilità. Successivamente le sfere sono state essiccate e calcinate ad alta temperatura decomponendo i sali metallici. Il materiale dopo la calcinazione contiene

JB

aggregati metallici di Ni e di Ru le cui percentuali in peso sono state rispettivamente del 2 e dello 0.5 %.

Successivamente al letto catalitico è posto un sistema di raffreddamento rapido del gas che consente di evitare le reazioni di disproporzionamento del monossido di carbonio con formazione di residui carboniosi e di CO<sub>2</sub>.

Le reazioni vengono innescate scaldando selettivamente la zona catalitica a 5 ATM con delle resistenze elettriche localizzate nella parete di refrattario che la circonda e alimentando prima una corrente di GN e successivamente di Aria.

Quando il rapporto O<sub>2</sub>/C nella corrente dei reagenti ha raggiunto il valore di 0.6 v/v sono stati alimentati un gasolio LCO (Ligh Cycle Oil) con la composizione descritta in Tabella 1 e del vapore.

**Tabella 1**

ANALISI	Metodo	U.M.	LCO
			(DO 693)
Zolfo	ASTM D-1552	%p	0.83
Azoto	ASTM D-4629	ppm	558
Densità @ 15°C	ASTM D-4052	g/cm	0.9688
AROMATICI (HPLC)	EN 12916/00		
Mono-aromatici		%p	6.5
Di-aromatici		%p	54.6
Tri-aromatici		%p	10.1
Poli-aromatici		%p	64.7
Aromatici totali		%p	71.2

Si sono poi aggiustati gradualmente i flussi dei reagenti in modo da ottenere in condizioni stazionarie rapporti O<sub>2</sub>/C = 0.70 v/v, Vapore/C = 0.27 e un quantitativo di atomi di carbonio nei flussi del GN e di LCO equivalente. Infine si è alzata la pressione dell'ambiente di reazione sino a 10 ATM.

13

Raggiunte le condizioni stazionarie la composizione del gas di sintesi ottenuta è stata corrispondente a quella riportata nella Tabella 2.

Tabella 2	% in volume
CH <sub>4</sub>	1.65
CO	15.50
CO <sub>2</sub>	3.71
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.03
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.00
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.01
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.00
C <sub>4</sub>	0.01
C <sub>5</sub>	0.00
C <sub>6</sub> +	0.00
N <sub>2</sub>	63.47
H <sub>2</sub>	15.55



### Esempio 2

Lo stesso dispositivo adottato nell'Esempio 1 è stato impiegato per convertire in gas di sintesi una miscela di GN, LCO, Aria e Vapore con un catalizzatore costituito da un supporto di alfa-Allumina su cui sono stati depositati con il metodo descritto nell'Esempio 1 prima uno strato esterno di ossidi di Mg e di Al e successivamente sali di Ni e Rh in modo da ottenere dopo essiccamento e calcinazione percentuali in peso dei metalli corrispondenti rispettivamente allo 1.5 e 0.5%.

La miscela dei reagenti aveva complessivamente i seguenti rapporti di alimentazione  $O_2/C = 0.65$  v/v,  $Vapore/C = 0.27$  v/v. Inoltre si è fatto in modo che i flussi dei reagenti di GN e di LCO alimentassero nell'unità di tempo lo stesso numero di atomi di carbonio alla zona di reazione. Le reazioni sono state innescate con la procedura già descritta nell'esempio 1 a 5 ATM e successivamente una volta raggiunte le condizioni stazionarie la pressione è stata alzata sino a 10 ATM. La composizione del gas di sintesi ottenuto è

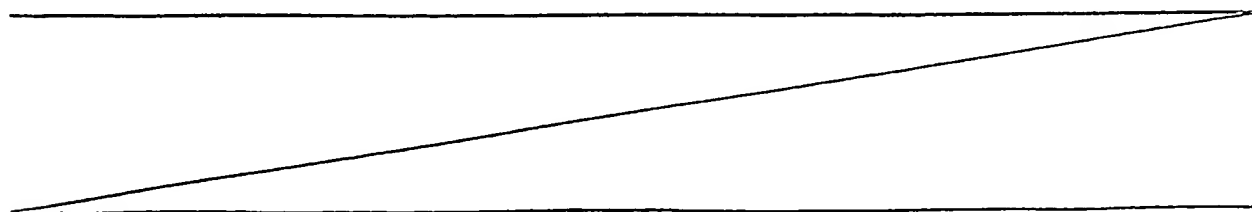
riportata nella Tabella 3.

Tabella 3	% in volume
CH <sub>4</sub>	2.99
CO	15.52
CO <sub>2</sub>	3.38
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.27
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.09
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.13
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.01
C <sub>4</sub>	0.00
C <sub>5</sub>	0.00
C <sub>6</sub> +	0.00
N <sub>2</sub>	62.26
H <sub>2</sub>	15.15

### Esempio 3

In questo caso si è impiegato un dispositivo in cui il reagente idrocarburico è stato nebulizzato sfruttando l'effetto Venturi in un sistema schematizzato nella Figura 2.

La carica idrocarburica liquida è stata in questo caso ottenuta miscelando un olio combustibile (BTZ) contenente meno di 200 ppm di Ni e V le cui caratteristiche sono incluse nella Tabella 4 con il 20% in volume gasolio LCO la cui composizione è stata dettagliata nella Tabella 1. Il catalizzatore impiegato è stato preparato depositando, su un supporto di alfa-Allumina sferoidale modificato con uno strato esterno di ossidi di Al e Mg, i metalli attivi costituiti da Ni, Co, Rh a partire da una soluzione organica di Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>, Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>, Ni(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.





**Tabella 4**

A N A L I S I	M e t o d o	U . M .	B T Z
Z o l f o	A S T M D - 1 5 5 2	% p	1 . 2
D e n s i t à @ 1 5 ° C	A S T M D - 4 0 5 2	g / c m	0 . 9 8 6
A R O M A T I C I	E N 1 2 9 1 6 / 0 0	% p	8 5

La composizione in ingresso al reattore in cui si sono alimentati il BTZ, LCO, il NG, il vapore e l'Aria è stata definita in modo che risultasse che: a) Vapore/C = 0.5 v/v , b) O<sub>2</sub>/C = 0.65 v/v, e che il numero di atomi di carbonio nella corrente gassosa fosse uguale al numero di atomi di carbonio nella corrente di LCO+BTZ.

La composizione del gas di sintesi in uscita al reattore è inclusa nella Tabella 5.

<b>Tabella 5</b>	% in volume
CH <sub>4</sub>	2.52
CO	16.87
CO <sub>2</sub>	3.81
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.25
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.03
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.09
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.01
C <sub>4</sub>	0.01
C <sub>5</sub>	0.00
C <sub>6</sub> +	0.00
N <sub>2</sub>	62.65
H <sub>2</sub>	14.32

#### Esempio 4

In questo caso il dispositivo impiegato negli esempi 1-3 è stato utilizzato per sperimentare con un catalizzatore contenente lo 0.5% di Rh e il 3% in peso di Ni

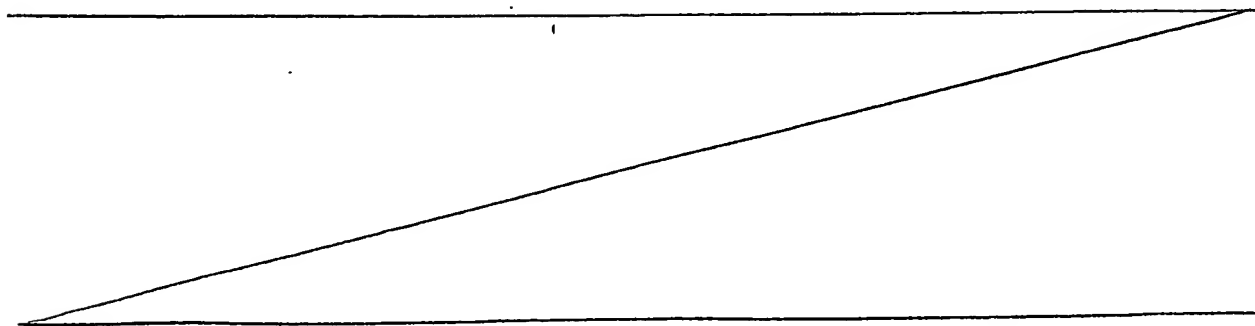
145

depositati su un supporto di nitrato di silicio, reazioni di reforming una miscela di LCO e di un gas di raffineria la cui composizione è riportata in Tab. 6. I rapporti in alimentazione sono stati fissati in modo che  $O_2/C = 0.56$  e Vapore/C = 0.2 v/v e che ancora le moli di carbonio contenute nel flusso di LCO corrispondessero alle moli di carbonio contenute nel gas di raffineria.

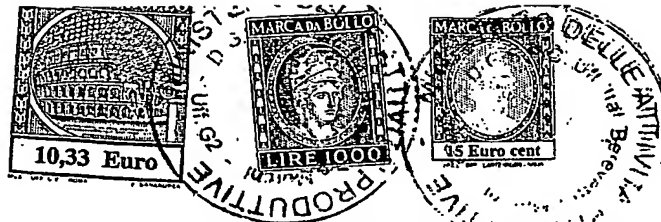
Tabella 6	% in volume
H <sub>2</sub>	44.7
C <sub>1</sub>	24.3
C <sub>2</sub>	15.0
C <sub>3</sub>	8.0
C <sub>4</sub>	7.0
C <sub>5</sub> +	1.0

Il gas di sintesi ottenuto aveva la composizione riportata in Tabella 7.

Tabella 7	% in volume
CH <sub>4</sub>	0.67
CO	16.75
CO <sub>2</sub>	2.96
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0
C <sub>4</sub>	0
C <sub>5</sub>	0
C <sub>6</sub> +	0
N <sub>2</sub>	45.68
H <sub>2</sub>	29.41



## RIVENDICAZIONI



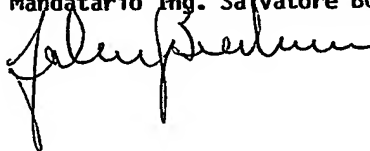
1. Procedimento di ossidazione parziale catalitica di combustibili liquidi, scelti fra composti idrocarburici e/o ossigenati, insieme a combustibili gassosi, scelti fra composti idrocarburici, gas naturale e/o GPL, mediante adatto sistema catalitico comprendente i seguenti stadi:
  - premiscelare ed eventualmente riscaldare a temperature comprese fra 25 e 400°C i reagenti costituiti da detti combustibili liquidi, da detti combustibili gassosi e da ossigeno o aria o aria arricchita in ossigeno, eventualmente in presenza di vapore e/o CO<sub>2</sub>;
  - far reagire la miscela dei reagenti nella zona catalitica, a temperature di ingresso comprese fra 50 e 500°C e a velocità spaziali comprese fra 1000 e 1.000.000 Nl reagenti/L cat x h, raggiungendo temperature comprese fra 450 e 1350°C.
2. Procedimento come da rivendicazione 1 dove fra i reagenti sono anche presenti i residui pesanti di distillazione petrolifera.
3. Procedimento come da rivendicazione 2 dove i residui pesanti di distillazione petrolifera vengono miscelati ai reagenti dopo essere stati fluidificati mediante trattamento termico oppure mediante diluizione con opportuni gasoli.
4. Procedimento come da rivendicazione 1 dove il sistema catalitico è costituito da ossidi, ossinitruri, nitruri, carburi e/o ossicarburi contenenti uno o più elementi scelti fra Rh, Ru, Ir, Pt, Ni, Fe, Co e Mo.
5. Procedimento come da rivendicazione 1 dove, tra i reagenti, il rapporto fra moli di vapore/moli di atomi di carbonio idrocarburico (vapore/C) in ingresso alla zona catalitica è compreso fra 0 e 2 ed il rapporto fra moli

di ossigeno molecolare/moli di atomi di carbonio idrocarburico ( $O_2/C$ ) è compreso fra 0,1 e 0,8.

6. Procedimento come da rivendicazione 1 dove, tra i reagenti, il rapporto fra moli di vapore/moli di atomi di carbonio idrocarburico (vapore/C) in ingresso alla zona catalitica è compreso fra 0,1 e 1 ed il rapporto fra moli di ossigeno molecolare/moli di atomi di carbonio idrocarburico ( $O_2/C$ ) è compreso fra 0,25 e 0,75.

SB/p

Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO



11 SET. 2003



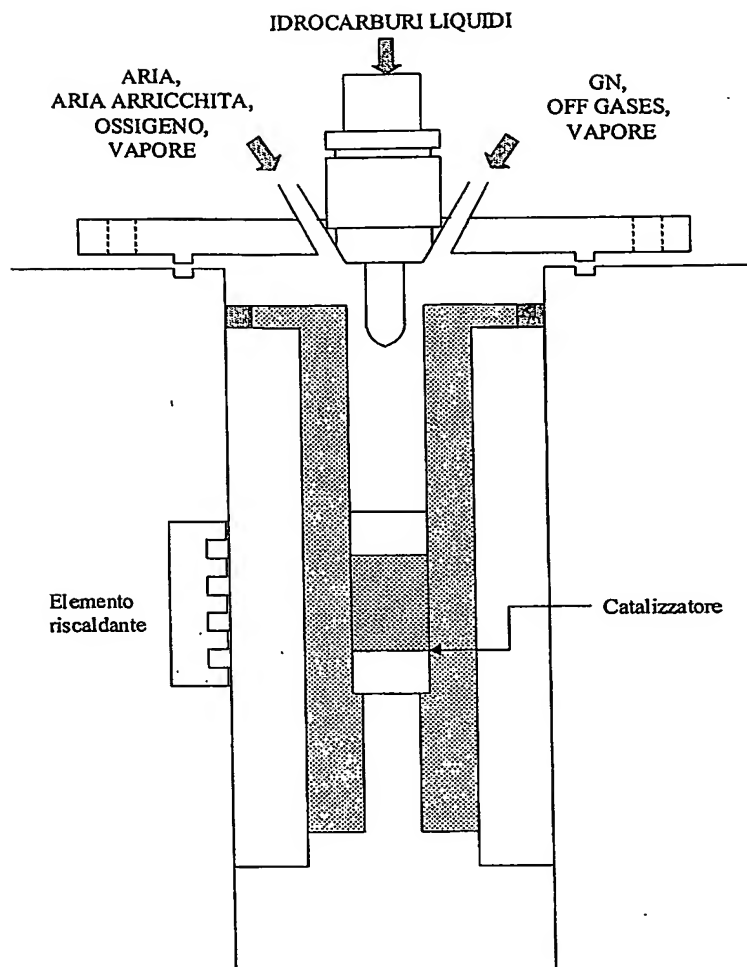
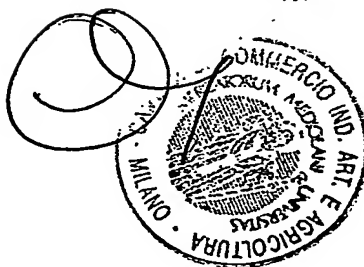


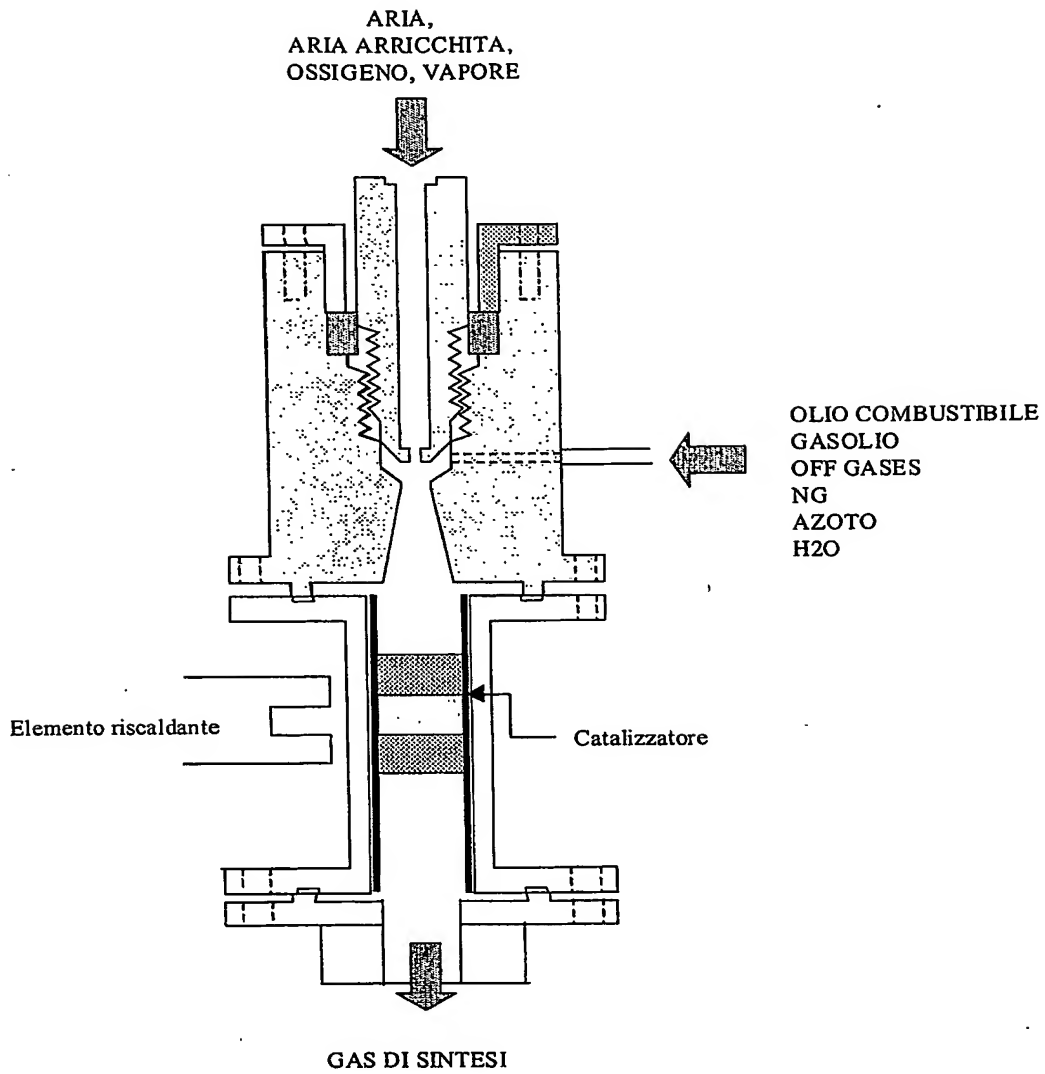
Fig. 1

MI 200 3 A 00 17 39

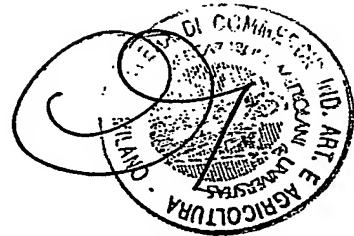


*Fulvio Bechini*

Fig. 2



2003A001739



*Flaminio Berlusconi*

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**